Stanford University Library
NOV
16
1904

Synthesen in der Pyridinreihe.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

einer

Hohen naturwissenschaftlich-mathematischen Fakultät

der

Ruprecht-Karls-Universität zu Heidelberg

vorgelegt von

Fritz Goldstein

aus Breslau.

Heidelberg.

Buchdruckerei von Karl Rössler.

1904.

Dem Andenken

meines teuren Vaters.

Meiner lieben Mutter.

Die vorliegende Arbeit wurde auf Veranlassung des Herrn Professors Dr. E. Knoevenagel im chemischen Laboratorium der Universität zu Heidelberg ausgeführt.

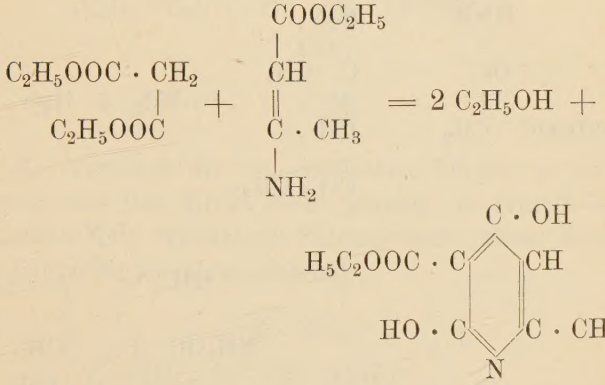
Es sei mir an dieser Stelle gestattet, Herrn Professor Knoevenagel für die liebenswürdige Unterstützung, die er mir während meiner Arbeit stets zuteil werden liess, meinen aufrichtigsten Dank auszusprechen.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA40153506_0077

Einleitung.

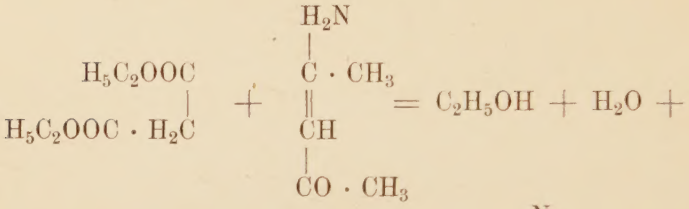
Knoevenagel und Fries[1]) sind durch Einwirkung von Malonester auf β-Amidocrotonsäureester bei Gegenwart von Natriumalkoholat zu einem Dioxypicolincarbonsäureester gelangt, indem sich bei dieser Reaktion je ein Molekül Malonester und Amidocrotonsäureester unter Abspaltung von zwei Molekülen Alkohol beteiligten

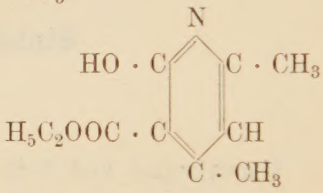


In Gemeinschaft mit Cremer[2]) hat dann Knoevenagel an Stelle des β-Amidocrotonsäureester Acetylacetonamin auf Malonsäureester einwirken lassen. Es

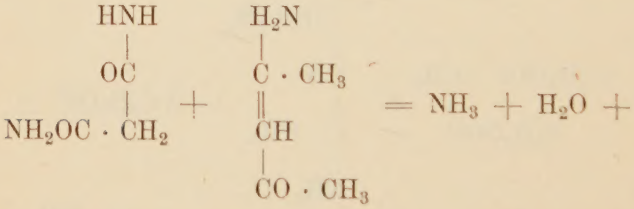
1) Ber. d. deutsch. chem. Gesellschaft 31. 763.
2) „ „ „ „ „ 35. 2391.

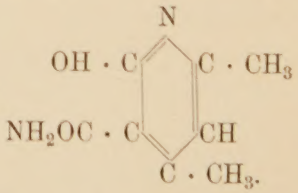
bildete sich unter Wasser- und Alkoholabspaltung ein Oxylutidinkarbonsäureester



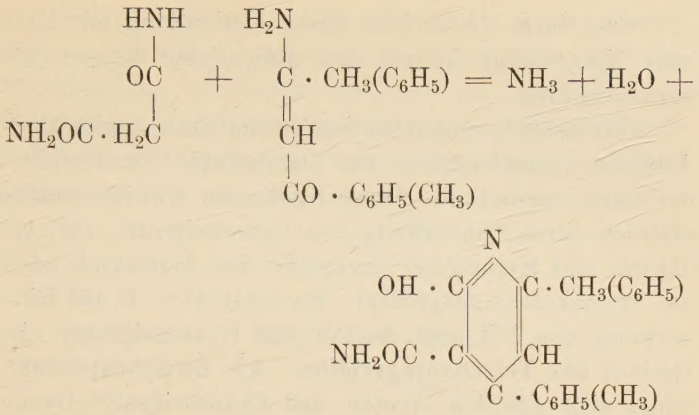


Leichter als Malonsäureester wirkt Malonamid, ohne Gegenwart von Natriumalkoholat, auf Acetylacetonamin, wie in derselben Arbeit gezeigt wird, und zwar entstand hierbei das Säureamid der Oxylutidincarbonsäure

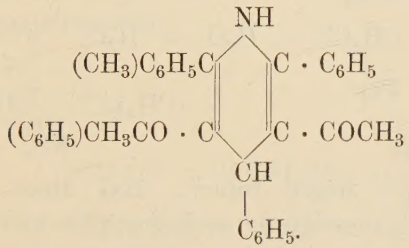




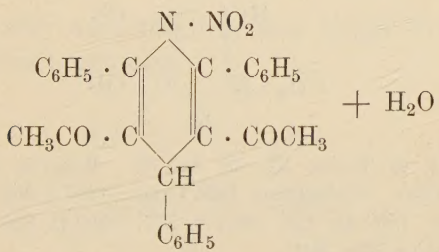
Es lag nun nahe, dass an Stelle von Acetylacetonamin auch Benzoylacetonamin mit Malonamid reagieren würde. In der Tat gelang es auch die beiden Körper in Reaktion zu bringen, man gelangte so zu einem Amid der Phenyloxypicolincarbonsäure



Erler[1]) hat durch Einwirkung von Benzalbenzoylaceton auf Benzoylacetonamin ein Dihydropyridinderivat erhalten



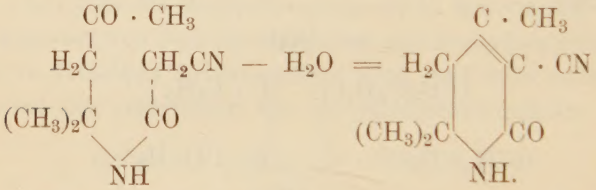
Er versuchte den so erhaltenen Körper zu dehydrieren, was ihm direkt nicht gelang; er erhielt beim Behandeln mit verdünnter Salpetersäure einen Körper von folgender Zusammensetzung:



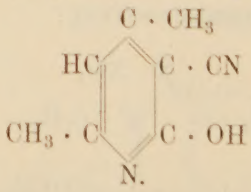
1) Dissertation, Heidelberg 1903.

Erst durch Behandeln dieser Verbindung mit Kali oder Natronlauge konnte der dehydrierte Körper erhalten werden.

Guareschi[1]) und seine Schüler haben in zahlreichen Arbeiten Cyanessigester zur Darstellung von Pyridinderivaten angewandt. Diese Synthesen wurden hauptsächlich durch Einwirkung von Cyanessigester auf Aldehyde und Ketone bei Gegenwart von Ammoniak oder auf Aminoketone ausgeführt. So entsteht z. B. bei Einwirkung von NH_3 auf Aceton und Cyanessigester ein Derivat des Tetrahydropyridins. Als Zwischenprodukt bildet sich aus dem Aceton und Cyanessigester Cyanacetyldiacetonamin, aus welchem dann durch Austritt von H_2O sich das Pyridinderivat bildet. Hierfür gibt Guareschi[2]) folgende Formel an:



Guareschi[3]) zeigte ferner, dass diese Pyridinsynthese mit Cyanessigester auch durch Verwendung von alkylierten Ketonen und monoalkylierten Ammoniaken verallgemeinert werden kann. So gelangte er bei Einwirkung von Acetylaceton auf Cyanessigester bei Gegenwart von NH_3 zu β-Cyan-γ-α′-dimethyl-α-oxypyridin

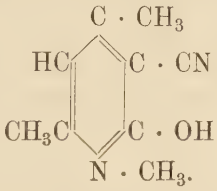


1) Atti di Torino 32, 33, 34, 35. Memorie dell'Accad. di Torino 50, 1900. Centralblatt 1896 I, 601. 1897 I, 903. 1897 I, 927. 1899 I, 289. 1899 II, 118. 1901 I, 577. 1902 II, 699. 1903 I, 439. Liebig Annalen 325, 202.

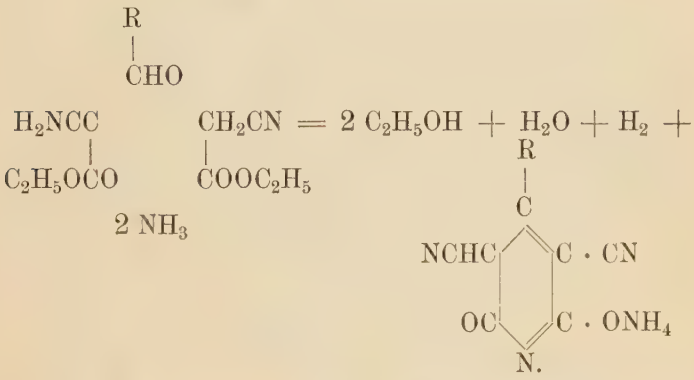
2) Centralblatt 1893 I. 699.

3) Centralblatt 1893 II, 648.

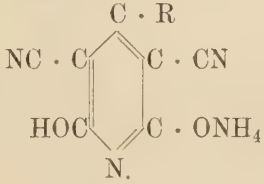
Werden bei dieser Reaktion statt des Ammoniak Amine verwandt, so erhält man N-substituierte Pyridinverbindungen. Guareschi erhielt so bei Einwirkung von Metylamin auf Acetylaceton und Cyanessigester N-Methyl-β-cyan-γ-α′-dimethyl-α-oxypyridin, dem folgende Formel zukommt:



Guareschi hat dann in einer weiteren Arbeit gezeigt, dass auch zwei Moleküle Cyanessigester mit Aldehyden und Ketonen bei Gegenwart von Ammoniak zu Pyridinderivaten zusammentreten[1]). Die Reaktion verläuft dann folgendermassen:

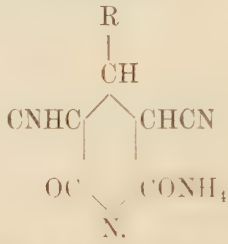


Es ist aber auch möglich, dass obiger Verbindung folgende Formel zukommt.

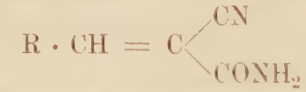


1) Atti di R. Accad. di Torino 34. 1898.

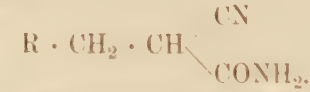
Guareschi nimmt an, dass sich zuerst aus dem Benzaldehyd und einem Molekül Cyanessigester Benzylidencyanessigester bildet, der sich dann mit dem anderen Molekül Cyanessigester verbindet. In der Tat gelang es mir, durch Einwirkung von Ammoniak auf eine Mischung gleicher Moleküle Benzylidencyanessigester und Cyanessigester zu den Guareschi'schen Körpern zu gelangen. Guareschi hat jedoch nicht obigen Körper erwartet, sondern folgenden, bei dem noch zwei Wasserstoffatome mehr vorhanden sind



Guareschi konnte sich damals nicht erklären, wozu dieser bei der Reaktion auftretende Wasserstoff verwendet wurde. Erst in einer neueren Arbeit[1]) hat er dann gezeigt, dass derselbe zur Bildung eines substituierten Cyanacetamids beitrage. Aus dem Aldehyd und dem Cyanessigester bildet sich bei Gegenwart von Ammoniak ungesättigtes Cyanacetamid,



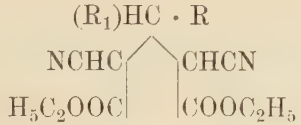
welches dann durch Wasserstoffaufnahme in gesättigtes Amid übergeht.



Lässt man Cyanacetamid auf Benzylidencyanessigester einwirken, so bildet sich wahrscheinlich obiger von Guareschi nicht erhaltener Körper, wie im experimentellen Teil dieser Arbeit gezeigt wird. Bei allen

1) Liebigs Annalen der Chemie 325, 206.

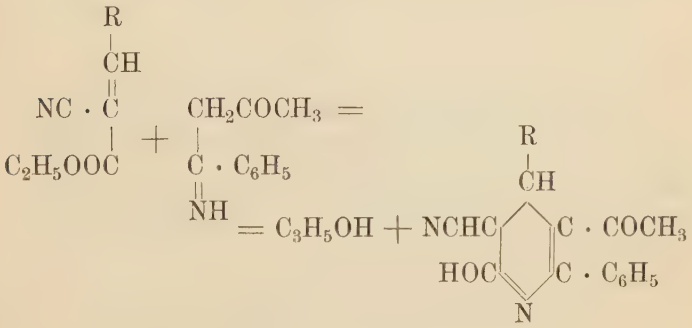
diesen Reaktionen ist es sicherlich das Ammoniak, welches hier die kondensierende Wirkung hervorbringt, es bildet sich wohl zunächst aus den Aldehyden oder Ketonen und zwei Molekülen Cyanessigester substituierte Dicyanglutarsäureester,



welche dann durch das Ammoniak in die zugehörenden Imide verwandelt werden.

Der Grund vorliegender Arbeit war hauptsächlich die Einwirkung von Ketonaminen auf substituierte Cyanessigester zu untersuchen, und zwar wurden diese Versuche hauptsächlich mit Benzoylacetonamin angestellt. In einem Falle wurde auch Acetylacetonamin angewandt, doch wurde hierbei schlechte Ausbeute erzielt. Für alle diese Versuche ist es von grossem Vorteil, das Ausgangsmaterial möglichst rein darzustellen und ferner ist genaue Beobachtung der Temperatur von Wichtigkeit. Geht man mit der Temperatur zu niedrig, so tritt keine Reaktion ein, geht man zu hoch, so tritt leicht Verharzung ein und die Ausbeute wird sehr verschlechtert. Die substituierten Cyanessigester wurden nach Vorschrift von Herberger[1]) dargestellt.

Den chemischen Vorgang bei diesen Reaktionen kann man sich wohl folgendermassen erklären:



1) Dissertation, Heidelberg 1904.

Diese Versuche wurden ausgeführt mit Benzyliden-, Anisyliden- und Piperonylidencyanessigester, auch mit Cinnamyliden- und Furfurolcyanessigester wurden Versuche angestellt, doch konnten mit letzteren keine günstigen Resultate erzielt werden. An Stelle der Ketonamine wurde auch β-Amidocrotonsäureester angewandt, doch konnten keine festen Körper isoliert werden; es bildeten sich dabei immer Harze.

Knoevenagel[1]) hat bei Einwirkung von Aldehyd auf Acetessigester bei Gegenwart von Monoalkyl- oder Dialkylamin Alkylidenbisacetessigester erhalten

$$2\,COOC_2H_5CH_2COCH_3 + R\cdot CHO = H_2O + \begin{matrix} COOC_2H_5CH\cdot COCH_3 \\ | \\ R\cdot CH \\ | \\ COOC_2H_5CH\cdot CO\cdot CH_3. \end{matrix}$$

Analog obiger Reaktion gelingt es auch den Cyanessigester mit Aldehyd zu Biscyanessigester in Reaktion zu bringen. Der Versuch ist bisher jedoch nur gelungen, wenn man das fertige Kondensationsprodukt von Benzaldehyd und Cyanessigester, den Benzylidencyanessigester, auf Cyanessigester einwirken lässt. Auch gelingt dieser Versuch bei niedriger Temperatur besser als bei höherer. Gleichung:

$$C_6H_5CH{=}C\cdot CNCOOC_2H_5 + NC\cdot CH_2\cdot COOC_2H_5 = \begin{matrix} NC\cdot CH\cdot COOC_2H_5 \\ | \\ CH\cdot C_6H_5 \\ | \\ NC\cdot CH\cdot COOC_2H_5. \end{matrix}$$

Dieser Versuch gelang vorläufig nur mit Benzylidencyanessigester; mit Anisyliden und Piperonylidencyanessigester erhielt man immer unverändertes Ausgangsmaterial zurück, während mit Cinnamylidencyanessigester Verharzung eintrat.

1) Ber. der deutsch. chem. Gesellschaft 31, 738.

Experimenteller Teil.

Kondensation von Malonamid und Benzoylacetonamin.

Darstellung des Malonamid $CH_2\begin{matrix}CONH_2\\CONH_2\end{matrix}$.

Das Malonamid wurde nach M. Freund[1]) dargestellt. Man lässt ein Teil Malonsäureester ein bis zwei Tage lang mit zwei Teilen ca. 20% wässrigen Ammoniak (spez. Gew. 0,925) in der Kälte stehen. Nach ca. einem Tage scheidet sich das Malonamid in feinen Krystallnadeln aus. Man filtriert ab und wäscht es mit wenig absoluten Alkohol. Das gewonnene Produkt ist zur weiteren Verarbeitung genügend rein. Es zeigt den von Freund angegebenen Schmelzpunkt von 170°. Die Ausbeute beträgt ca. 70—80% der Theorie. Aus der Mutterlauge lässt sich durch Abdampfen noch Amid ausscheiden, welches dann jedoch aus Alkohol umkrystallisiert werden muss.

Darstellung des Benzoylacetonamin[2]).

Man löst entweder Benzoylaceton in absoluten Alkohol und leitet trocknes Ammoniakgas ein, oder man löst Benzoylaceton direkt in mit Ammoniak gesättigtem absolutem Alkohol. Im ersten Falle scheidet sich sehr

1) Ber. der deutsch. chem. Gesellschaft 17, 133.
2) „ „ „ „ „ 18, 2134. 20, 2180.

bald das Benzoylacetonamin in kleinen körnigen Krystallen vom Schmelzpunkt 143° aus, während im anderen Falle nach mehrstündigem Stehen sich prächtige wasserhelle Krystalle vom gleichen Schmelzpunkt bilden.

Die Kondensation von Malonamid mit Benzoylacetonamin wurde auf folgende Weise ausgeführt.

Gleiche Moleküle Malonamid (2gr) und Benzoylacetonamin (3,0gr) wurden in einem Kölbchen mit Steigrohr im Oelbade auf 170°—180° ca. 10 Stunden lang erhitzt. In das Steigrohr sublimiert reichlich Ammoniumkarbonat. Das Reaktionsgemisch erstarrt nach dem Erkalten zu einer zähen braunen Masse, deren Schmelzpunkt nicht genau bestimmt wurde, da die Masse noch reichlich unverändertes Benzoylacetonamin enthielt. Um es von diesem zu trennen, wurde das Reaktionsgemisch mit viel Wasser gekocht, wodurch das Benzoylacetonamin in Lösung ging, während der neu entstandene Körper als in Wasser unlöslich zurückblieb. Um nun zu verhindern, dass soviel Benzoylacetonamin nicht mit in Reaktion tritt, wurde das Malonamid im Ueberschuss angewandt, und zwar wurden gleiche Teile von beiden Körpern in Reaktion gebracht. Es konnte so eine Ausbeute von 83% der Theorie erzielt werden, ohne dass der neu entstandene Körper mit Wasser ausgekocht zu werden brauchte. Aus verdünnter Essigsäure konnte er nun umkrystallisiert werden und zeigte den Schmelzpunkt von 295°.

In Betreff der Löslichkeit verhält er sich folgendermassen:

	heiss	kalt
sehr leicht löslich		Chloroform, Aceton, Essigsäure
leicht löslich	Alkohol, Ligroin	Essigsäure
löslich		Alkohol, Ligroin
fast unlöslich	Wasser.	Wasser
unlöslich	Aether.	Aether.

Ferner ist er in Salzsäure und Natronlauge löslich.

Die Analyse lieferte folgende Werte:

I. Angewandte Substanz 0,1668 gr ergab 0,4190 gr CO_2 und 0,0817 gr H_2O.

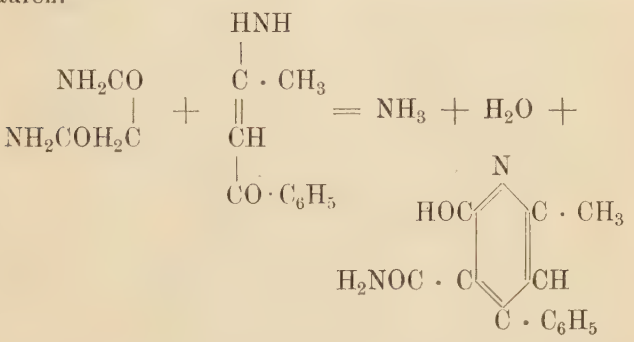
II. Angewandte Substanz 0,1480 gr ergab 0,3723 gr CO_2 und 0,0734 gr H_2O.

III. Angewandte Substanz 0,1230 gr ergab 12 ccm N; t = 12° B = 773 mm.

IV. Angewandte Substanz 0,1198 gr ergab 13,2 ccm N; t = 25° B = 748 mm.

Berechnet für	Gefunden	
$C_{13}H_{12}O_2N_2$	I.	II.
C = 68,42%	C = 68,50%	C = 68,58%
H = 5,28 „	H = 5,48 „	H = 5,55 „
N = 12,26 „	III.	IV.
	N = 11,80%	N = 12,22%

Die Reaktion ist also im Sinne folgender Gleichung verlaufen.



Der Körper stellt somit ein Derivat der Picolincarbonsäure und zwar das α-Oxy-γ-phenyl-α′-picolin-β-karbonamid dar.

Einwirkung von Kalilauge auf das α-Oxy-γ-phenyl-α′-picolin-β-carbonamid.

Durch Einwirkung von 50% Kalilauge wird die Amidogruppe in die Karboxylgruppe übergeführt. Hierzu wurde ca. 1 gr des Amids mit ca. 10 ccm 50% Kalilauge mehrere Stunden lang im Oelbade auf 145° am

Rückflusskühler erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde hierauf mit Wasser verdünnt bis zur vollständigen Lösung des so entstandenen Kaliumsalzes, die Lösung filtriert und das Filtrat mit Salzsäure angesäuert. Es fiel ein Körper aus, der den Schmelzpunkt von 254° zeigte. Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol schmolz der Körper bei 256°. Beim Schmelzen zersetzte er sich unter Kohlensäureentwickelung.

Die Analyse zeigte folgende Werte:

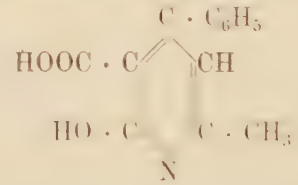
I. 0,1280 gr Substanz lieferte 0,3207 gr CO_2 und 0,0595 gr H_2O.

II. 0,1480 gr Substanz lieferte 8,4 ccm N; t 22° B = 755 mm.

III. 0,2142 gr Substanz lieferte 12,4 ccm N; t 23° B = 760 mm.

Berechnet für	Gefunden	
$C_{13}H_{11}O_3N$	I.	II.
C = 68,15 %	C = 68,31 %	N = 6,38 %
H = 4,80 „	H = 5,20 „	III.
N = 6,11 „		N = 6,51 %

Der Säure käme somit folgende Formel zu.



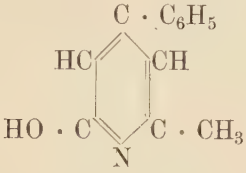
α-Oxy-γ-phenyl-α′-picolin.

Wird die freie Säure im Paraffinbade auf 260° erhitzt, so zersetzt sie sich und es wird Kohlensäure abgespalten. Die Reaktion wurde in einem Reagensglase mit Steigrohr vorgenommen, ein Teil des neuentstandenen Körpers setzte sich an den kalten Teilen des Glases als nadelförmiges Sublimat fest. Das Reaktionsprodukt liess sich aus Wasser umkrystallisieren und zeigte den Schmelzpunkt 175°. Analyse:

I. 0,0950 gr Substanz lieferte 0,2707 gr CO_2 und 0,0516 gr H_2O.

II. 0,0892 gr Substanz lieferte 6,2 ccm N; t = 24° B = 759 mm.

Berechnet für folgenden Körper



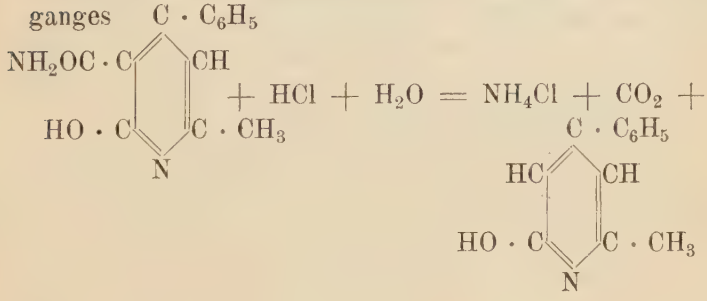
$C_{12}H_{11}ON$	Gefunden I.	II.
C = 77,83 %	C = 77,71 %	N = 7,77 %
H = 5,94 „	H = 6,08 „	
N = 7,51 „		

Verhalten des Amids gegen Salzsäure.

Wird das Amid am Rückflusskühler mit 20 % Salzsäure gekocht, so tritt unter gleichzeitiger Verseifung Kohlensäureabspaltung ein.

Ein Gramm des Amids wurde mit 5 ccm ca. 20 % Salzsäure am Rückflusskühler 4 Stunden lang gekocht. Der Rückstand wurde mit Wasser verdünnt, mit Natronlauge genau neutralisiert und mit Chloroform ausgeschüttelt. Nach dem Verdunsten des Chloroform hinterblieb ein Rückstand, der nach dem Umkrystallisieren aus Wasser den Schmelzpunkt 175° zeigte. Es hat sich also auch hier das α-Oxy-γ-phenyl-α′-picolin gebildet.

Folgende Gleichung diene zur Erklärung des Vorganges



Kondensation von Benzalbenzoylaceton mit Benzoylacetonamin.

Darstellung des Benzalbenzoylaceton

$$C_6H_5CO-C=CHC_6H_5$$
$$|$$
$$CO$$
$$|$$
$$CH_3$$

Nach Erler[1]) werden 20 gr Benzoylaceton staubfein gepulvert und mit 13 gr frisch destilliertem Benzaldehyd in einem dickwandigen reagenzcylinderartigen Gefäss zusammengebracht. Die Grösse desselben wählt man am besten so, dass nur wenig Luft zwischen Substanz und Kork besteht. Beim Erwärmen des Benzoylaceton im Waserbade auf 35°—38° ging dasselbe nach und nach in Lösung. Im Verlauf eines Tages wurden allmählich 5—6 Tropfen Piperidin hinzugegeben, ohne jedoch die Lösung aus dem Wasserbade zu entfernen. Schon nach 2—3 Stunden trat Trübung durch Wasserabscheidung ein und gewöhnlich nach einem Tage begann die Ausscheidung des Benzalbenzoylacetons. Auch hier bewirkt gelindes Erwärmen auf ca. 30° noch beschleunigend. Nach ungefähr zwei Tagen war die Lösung vollständig erstarrt. Die Ausbeute betrug 75—80% der Theorie. Aus Ligroin umkrystallisiert lieferte der Körper prächtige, stark lichtbrechende Krystalle von Schmelzpunkt 98°—99°. Gibt man das Piperidin zu schnell hinzu oder lässt man die Temperatur im Wasserbade zu hoch steigen, so wird die Ausbeute ganz erheblich herabgesetzt. Es tritt dann meistens starke Verharzung ein.

Die Reaktion hat im Sinne folgender Gleichung stattgefunden:

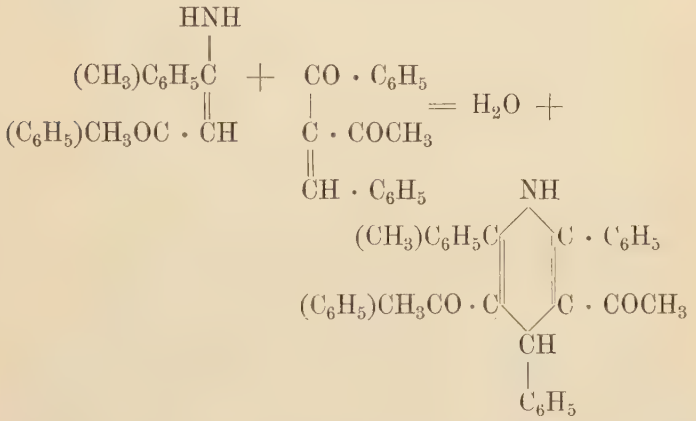
1) Dissertation, Heidelberg 1903.

$$C_6H_5{-}CO{-}CH_2{-}CO{-}CH_3 + O{:}HCC_6H_5 = H_2O + CH \cdot C_6H_5 \quad C_6H_5{-}CO{-}C{=}CO{-}CH_3$$

Der Körper ist löslich in Eisessig, Chloroform, Benzol, schwer löslich in Ligroin und Alkohol.

Zur Kondensation mit Benzoylacetonamin wurden aequivalente Mengen (5 gr Benzalbenzoylaceton + 3,5 gr Benzoylaceton) im Oelbade mehrere Stunden auf 125° erhitzt. Das Reaktionsprodukt war eine braungelbe zähe Masse, die mit etwas absolutem Alkohol verrieben, vollständig erstarrte. Ausbeute 6,0 gr = 76 % der Theorie.

Der chemische Vorgang lässt sich durch folgende Gleichung erklären.



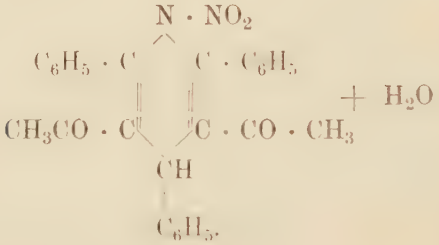
Der Schmelzpunkt (222°) und die Löslichkeit stimmen mit den Angaben von Erler überein.

Einwirkung von stark verdünnter Salpetersäure auf das Dihydropyridinderivat.

Um das so erhaltene Dihydropyridinderivat zu dehydrieren hatte Erler[1]) salpetrige Säure in die

1) Dissertation, Heidelberg 1903.

alkoholische Lösung eingeleitet. Es entstand so jedoch nur eine harzige, unerquickliche Masse. Ruschhaupt[1]) hat zur Dehydrierung solcher Dihydrokörper verdünnte Salpetersäure angewandt. Erler behandelte danach den Körper mit starkverdünnter Salpetersäure und erwärmte gelinde in der Bunsenflamme, bis Stickoxyddämpfe zu entweichen begannen. Es schied sich hierbei ein Körper ab, der den Schmelzpunkt von 173° zeigte. Beim Schmelzen zersetzt er sich unter Bildung von Stickstoffdioxyd. Aus Alkohol lässt er sich umkrystallisieren. Er ist in Ligroin, Benzol schwer löslich, in Chloroform und Eisessig leicht löslich. Es hat sich nach der Analyse von Erler ein Nitrokörper gebildet, der Wasser angelagert hat.



Verhalten des Nitrokörpers gegen Alkalien.

Fügt man zu der alkoholischen Lösung des Nitrokörpers verd. Natronlauge oder kocht man den Körper mit 50% Kalilauge, so scheidet sich ein Körper aus, der den Schmelzpunkt 147° anzeigt. Der Körper ist in allen organischen Lösungsmitteln leicht löslich, unlöslich in Wasser. Er lässt sich aus sehr verdünntem Alkohol umkrystallisieren.

Die Analyse lieferte folgende Resultate:

I. 0,1992gr angewandte Substanz lieferte 0,6053gr CO_2 und 0,0926gr H_2O.

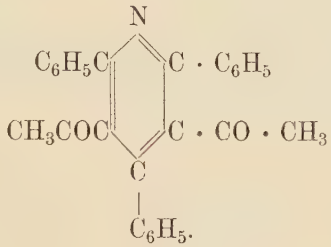
1) Dissertation, Heidelberg 1897.

II. 0,1620 gr angewandte Substanz lieferte 5,3 ccm N; t = 20° B = 754 mm.

Die Analyse liess auf einen Körper schliessen $C_{27}H_{21}O_2N$.

Berechnet	Gefunden	
	I.	II.
C = 82,85 %	C = 82,87 %	N = 3,77 %
H = 5,37 „	H = 5,21 „	
N = 3,58 „		

Es hat sich also hierbei der dehydrierte Dihydropyridinkörper gebildet



Es wurde auch versucht, ob es nicht gelänge, auf diese Weise das Zwischenprodukt, welches sich wahrscheinlich bei der Dehydrierung des Hantzsch'schen Dihydrolutidincarbonsäureesters bildet, zu erhalten. Der Hantzsch'sche Körper wurde mit Salpetersäure von verschiedener Konzentration in der Kälte behandelt. Es gelang jedoch nicht einen Nitrokörper zu erhalten. Stark verdünnte Salpetersäure hatte gar keinen Einfluss, während konzentriertere Salpetersäure den Körper dehydrierte oder zersetzte.

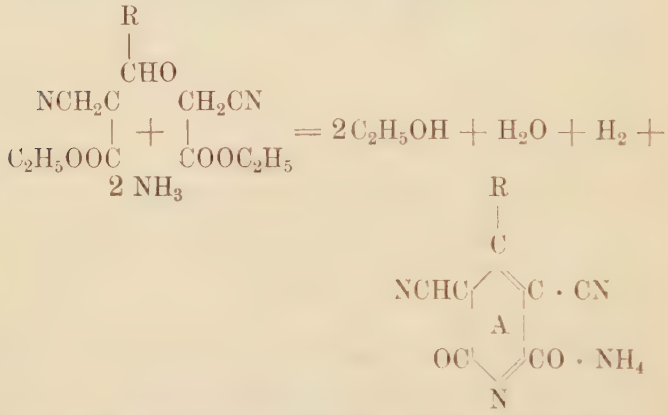
Einen ähnlichen Nitrokörper hat Erler[1]) dann auch aus dem Kondensationsprodukt von Benzalbenzoylaceton und β-Amidocrotonsäureester erhalten, indem er dasselbe mit verdünnter Salpetersäure behandelte.

1) Dissertation, 1903. 36.

Der Körper wird wohl durch Behandeln mit Alkalien auch in den dehydrierten Körper übergeführt werden können.

Einwirkung von Ammoniak auf Benzylidencyanessigester und Cyanessigester.

Guareschi[1]) hat gezeigt, dass bei Einwirkung von Cyanessigester auf Benzaldehyd, Anisaldehyd und andere Aldehyde bei Gegenwart von NH_3 sich eine Reaktion vollzieht, die er folgendermassen deutet:



während er eigentlich folgenden Körper erwartete

Er vermochte damals nicht zu erkennen, was aus dem bei der Reaktion sich entwickelnden Wasserstoff

1) Chem. Centralblatt 1899 II, 118. Atti dell. R. Accad. delle Scienze di Torino 34. 1899.

wurde. In einer späteren Arbeit[1]) zeigte er nun, wozu dieser Wasserstoff verwendet wurde. Es bildet sich nämlich ausser dem oben erwähnten Ammoniumsalz noch ein weiteres Produkt und zwar ein cyansubstituiertes gesättigtes Amid

$$R \cdot CH_2 \cdot CH\begin{matrix} CN \\ CONH_2. \end{matrix}$$

Er nimmt an, dass durch Einwirkung von Cyanessigester auf den Aldehyd bei Gegenwart von Ammoniak sich zuerst ungesättigtes Cyanacetamid bildet, welches dann durch Wasserstoffaufnahme in gesättigtes Cyanacetamid übergeht. Ausser diesen beiden Verbindungen erhielt er noch eine früher schon von Carrik[2]) dargestellte Verbindung von der Formel

$$\left\{\begin{matrix} R \cdot CH = C\begin{matrix} CN \\ COOC_2H_5 \end{matrix} \\ R \cdot CH = C\begin{matrix} CONH_2 \\ CN. \end{matrix} \end{matrix}\right.$$

Bei dieser Pyridinsynthese verbindet sich wohl der betreffende Aldehyd zunächst mit einem Molekül Cyanessigester unter Wasseraustritt zu folgender Verbindung[3])

$$R \cdot CH\overset{\cdots\cdots}{O} + \overset{\cdots\cdots}{H_2}C \cdot CNCOOC_2H_5 = R \cdot CH = C\begin{matrix} CN \\ COOC_2H_5 \end{matrix}$$

und dieser Körper tritt dann mit Cyanessigester und Ammoniak in Reaktion. Diese Vermutung wird dadurch bestätigt, dass, wenn man auf ein Gemisch von Benzylidencyanessigester und Cyanessigester Ammoniak

1) Annalen der Chemie 325, 205.
2) Journal für praktische Chemie (2) 45, 500.
3) Atti della R. Accad. delle Scienze di Torino 34, 1899.

einwirken lässt, man ebenfalls die von Guareschi dargestellten Körper erhält.

Der Versuch wurde folgendermassen angestellt:

In einem kleinen Kölbchen wurden gleiche Moleküle Benzylidencyanessigester (5,0 gr anstatt 4,5 gr) und Cyanessigester (2,5 gr) gemischt. Der Benzylidencyanessigester löste sich im Cyanessigester. In die Lösung wurde nun ein Strom trocknen Ammoniaks ca. 2 Stunden lang eingeleitet. Die Lösung erwärmte sich, färbte sich erst gelb, dann rot. Nach einiger Zeit schieden sich Krystalle aus und nach Verlauf von ca. zwei Stunden war die ganze Masse erstarrt. Dieselbe wurde noch 24 Stunden sich selbst überlassen. Hierauf wurde sie mit kochendem Wasser ausgewaschen, worin sie sich bis auf einen geringen Teil lösen sollte. Es blieb jedoch bei dieser Reaktion ca. 2 gr = 25 % der Theorie ungelöst. Dieser Körper schmolz nach dem Umkrystallisieren bei 169° und stellte den von Guareschi als Carrik'schen Körper bezeichneten dar. Eine Stickstoffbestimmung, die von dem Körper gemacht wurde, bestätigte dies.

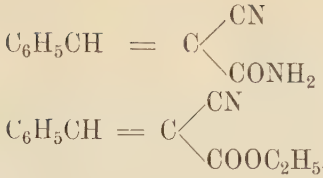
0,0778 gr Substanz lieferte 7,9 ccm N; t = 22° B = 752 mm berechnet für einen Körper

$C_{22}H_{19}N_3O_3$	Gefunden
N = 11,26 %	N = 11,39 %.

Es ist vielleicht möglich, dass auch hier der sich bei der Reaktion bildende Wasserstoff in die Verbindung eintritt und sich dann folgende Verbindung gebildet hätte

$$\left\{\begin{array}{l} C_6H_5CH = CH\begin{cases} CN \\ CONH_2 \end{cases} \\ C_6H_5CH = C\begin{cases} CN \\ COOC_2H_5, \end{cases} \end{array}\right.$$

während Guareschi folgende Formel angibt



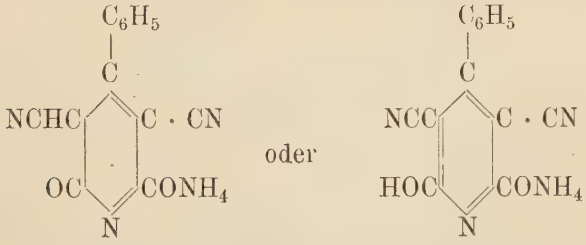
Die Analysen, die Guareschi[1]) für diesen Körper angibt, würden nämlich auch auf ersteren Körper stimmen. Für den Carrik'schen Körper, für den ersteren Körper

berechnet sich	berechnet sich
C = 70,70 %	C = 70,41 %
H = 5,10 „	H = 5,61 „
N = 11,26 „	N = 11,20 „

Guareschi gibt folgende Analysen an

C = 69,60 % und 69,3 %
H = 5,0 „ und 4,9 „
N = 11,6 %.

Aus der wässrigen Lösung scheiden sich nach dem Erkalten Krystalle aus, auch aus den Mutterlaugen konnten noch weitere Krystalle abgeschieden werden. Die Krystalle wurden abgesaugt und mit Aether ausgekocht, worin sich ein Teil löste. Der in Aether unlösliche Teil stellte das Ammoniumsalz des γ-Phenyl-β-β′-dicyan-α-α′-dioxypyridin



Diese Verbindung wurde durch die Analyse ihres Silbersalzes gekennzeichnet.

0,1616 gr des bei 100° getrockneten Silbersalzes lieferte 0,0505 gr Ag.

---

1) Atti della R. Accad. delle Scienze di Torino 34, 1899.

Berechnet für $C_{13}H_6N_3O_2Ag$	Gefunden
Ag = 31,39 %	Ag = 31,21 %

Aus dem Silbersalze konnte dann auch die freie Säure durch Zersetzen mit H_2SO_4 dargestellt werden. Sie zeigte den von Guareschi angegebenen Schmelzpunkt von 235°. Die oben erwähnte ätherische Lösung wurde eingedampft und der Rückstand aus Wasser umkrystallisiert. Der so entstandene Körper bildet nadelförmige Krystalle, die bei 133—134° schmolzen. Er war also auch identisch mit dem von Guareschi[1]) erhaltenen. Er bildet sich durch Einwirkung von Ammoniak und Wasserstoff auf Benzylidencyanessigester nach folgenden Gleichungen:

$$C_6H_5CH{=}C\cdot CNCOOC_2H_5 + NH_3 = C_2H_5OH + C_6H_5CH{=}C\begin{matrix}CN\\CONH_2\end{matrix}$$

$$C_6H_5CH{=}C\begin{matrix}CN\\CONH_2\end{matrix} + H_2 = C_6H_5CH_2{-}CH\begin{matrix}CN\\CONH_2\end{matrix}.$$

Die Ausbeuten waren gleich denen von Guareschi.

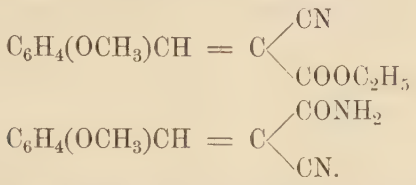
Einwirkung von Ammoniak auf Anisylidencyanessigester und Cyanessigester.

Lässt man Ammoniak auf Anisylidencyanessigester und Cyanessigester einwirken, so erhält man ebenfalls die Körper, die Guareschi[2]) durch Einwirkung von Ammoniak auf Anisaldehyd und Cyanessigester erhalten hatte.

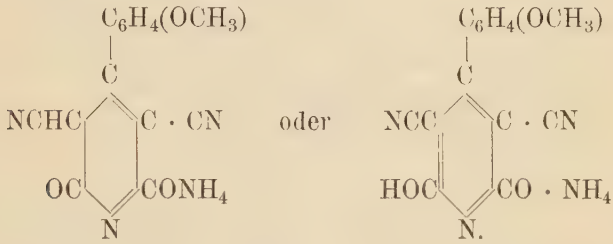
Zur Ausführung des Versuches leitete man Ammoniak in eine Mischung gleicher Moleküle Anisylidencyanessigester und Cyanessigester. Nach ca. 2 Stunden war das Reaktionsprodukt zu einer festen Krystallmasse erstarrt. Man liess nun noch 24 Stunden stehen und

1) Annalen der Chemie 325, 222.
2) Chem. Centralblatt 1899 II, 118.

behandelte das Reaktionsprodukt mit heissem Wasser, worin es sich bis auf einen sehr geringen Teil löste. Dieser Körper schmolz bei ca. 166° und ist auch identisch mit dem von Guareschi gefundenen. Er ist beim Kochen mit Wasser schwierig löslich, Guareschi bezeichnet ihn ähnlich der Carrik'schen Verbindung, welche man mit Benzaldehyd erhält. Es würde ihm also nach Carrik folgende Formel zukommen:



Der in Wasser lösliche Teil enthielt das Ammoniumsalz des Metoxyphenyl-β-β′-dicyan-α-α′dioxypyridin und das Anisylcyanacetamid. Um diese Körper von einander zu trennen, wurde das Rohprodukt mit Aether behandelt, worin das Ammoniumsalz unlöslich ist. Dem Ammoniumsalz kommt folgende Formel zu



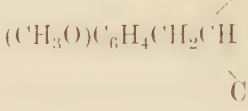
Es wurde von demselben, um es zu identifizieren, das Silbersalz dargestellt und eine Silberbestimmung ausgeführt.

0,1054 gr des Silbersalzes lieferte 0,0302 gr Ag.

Berechnet für $C_{14}H_8AgN_3O_3$	Gefunden
Ag = 28,85%	Ag = 28,65%.

Der in Aether lösliche Teil wurde nach dem Verdampfen des Aethers aus Wasser umkrystallisiert. Er krystallisiert in seidenartigen, dünnen Nadeln, die bei 172° schmelzen.

Guareschi gibt folgende Formel für den Körper an



Kondensation von Benzylidencyanessigester mit Benzoylacetonamin.

Darstellung des Benzylidencyanessigester [1]).

$$C_6H_5CH{=}C\cdot CN\cdot COOC_2H_5.$$

Zu gleichen Molekülen Benzaldehyd (5,0 gr) und Cyanessigester (5,5 gr) gibt man in einem Kölbchen 5 Tropfen Piperidin und lässt die Mischung drei Tage lang in einer Kältemischung stehen. Das Reaktionsprodukt erstarrt zu einer festen Krystallmasse. Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol schmelzen die weissen Krystallnadeln bei 55°. Die Ausbeute beträgt 66% der Theorie. Wendet man nach Herberger an Stelle von Piperidin Aethylamin als Kondensationsmittel an, so ist die Ausbeute fast quantitativ.

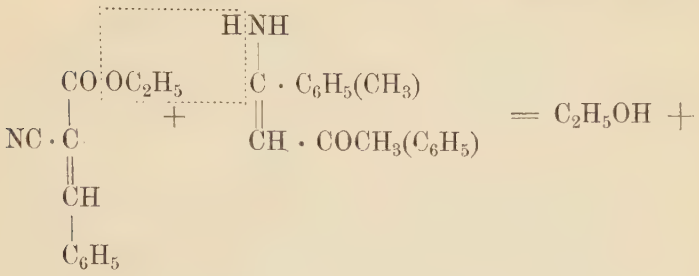
Die Reaktion verläuft folgendermassen

$$C_6H_5CHO + H_2C\cdot CN\cdot COOC_2H_5 = H_2O + C_6H_5CH{=}C\cdot CN\cdot COOC_2H_5.$$

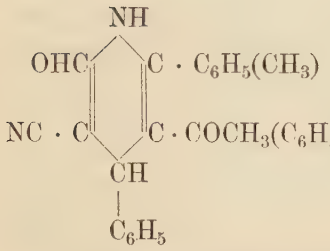
Zur Kondensation wurden äquivalente Mengen Benzylidencyanessigester (3,0 gr) und Benzoylacetonamin (2,7 anstatt 2,4 gr) im Oelbade acht Stunden lang auf 130—140° erhitzt. Nach dem Erkalten erstarrte das flüssige Reaktionsgemisch zu einer roten zähen Masse, die mit etwas absolutem Alkohol verrieben fest wurde. Das Gewicht des Schmelzrückstandes betrug fünf Gramm. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol zeigte der

1) Herberger, Dissertation, Heidelberg 1904.

Körper den Schmelzpunkt von 172°. Die Kondensation hat im Sinne folgender Gleichung stattgefunden:

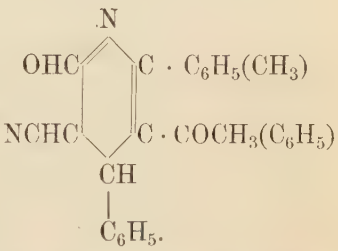


I.



oder

II.



Die Löslichkeitsverhältnisse des Körpers sind aus folgender Tabelle ersichtlich:

	in heissem	in kaltem
sehr leicht löslich	Eisessig	Aceton, Chloroform
leicht löslich	Alkohol	Essigsäure
löslich	Benzol, Toluol	Alkohol
schwer löslich	Wasser	Benzol
unlöslich	Ligroin, Aether	Wasser, Ligroin, Aether.

Die Analyse ergab folgende Resultate.

I. 0,0978 gr Substanz lieferte 0,2727 gr CO_2 und 0,0462 gr H_2O.

II. 0,1382 gr Substanz lieferte 0,3838 gr CO_2 und 0,0654 gr H_2O.

III. 0,1194 gr Substanz lieferte 9,5 ccm N; t = 22° B = 757 mm.

IV. 0,1319 gr Substanz lieferte 10,5 ccm N; t = 18° B = 745 mm.

Berechnet für $C_{20}H_{16}O_2N_2$

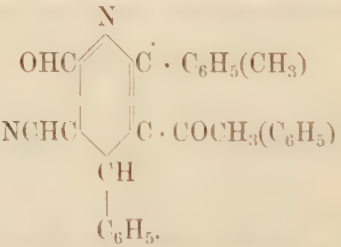
C = 75,94 %
H = 5,10 „
N = 8,89 „

Gefunden

I.	II.
C = 76,05 %	C = 75,73 %
H = 5,29 „	H = 5,30 „

III.	IV.
N = 8,91 %	N = 8,99 %

Um nun festzustellen, ob dem Körper Formel I oder II zukomme, wurde versucht, ihn zu dehydrieren: käme ihm nämlich Formel I zu, so müsste er nach Analogie der Hantzsch'schen Dihydropyridinkörper dehydriert werden können. Es hatte jedoch weder salpetrige Säure, welche in die alkoholische Lösung in der Kälte eingeleitet wurde, noch Salpetersäure irgend welchen Einfluss. Verdünnte Salpetersäure zeigte weder in der Wärme noch in der Kälte irgend welche Einwirkung, während konzentrierte Salpetersäure den Körper beim Kochen zersetzte. Dem Körper würde also wohl Formel II zukommen. Er stellt mithin ein α-γ-Diphenyl-β-acetyl-β'-cyan-α'-oxypyridin oder α-Methyl-γ-phenyl-β-benzoyl-β'cyan-α'-oxypyridin dar mit folgender Formel:



Es wurde noch das Verhalten des Körpers beim Kochen mit Kalilauge untersucht. 1 gr des Körpers wurde mit ca. 15 ccm 20 % Kalilauge zwei Tage lang gekocht. Es ging fast alles in Lösung. Die Lösung wurde mit Salzsäure angesäuert und hierauf mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem Verdunsten des Aethers hinterblieb ein Oel, welches nicht fest zu bekommen war und daher nicht weiter untersucht wurde.

Kondensation von Benzylidencyanessigester mit Acetylacetonamin.

Darstellung des Acetylacetonamin.

$$CH_3 \cdot C(NH_2) = CH—CO—CH_3$$

Acetylacetonamin wurde nach Vorschrift von A. und C. Combes[1]) auf folgende Weise dargestellt. Man leitet einen raschen Strom gasförmigen Ammoniaks in Acetylacetonamin ein, zuletzt unter Erwärmen auf dem Wasserbade. In der Kälte scheiden sich sofort Krystalle aus. Im Vakuum der Fraktionierung unterworfen, ging das reine Acetylacetonamin unter 11 mm Druck bei 97—98° als eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit, die beim Erkalten erstarrte, über. Das Reaktionsprodukt stellt zerfliessliche Krystalle dar, die bei 43° schmelzen. 50 gr angewandtes Acetylaceton ergaben 40 gr reines Acetylacetonamin.

Zur Kondensation mit Benzylidencyanessigester wurden gleiche Moleküle Benzylidencyanessigester (5,0 anstatt 4,6 gr) und Acetylacetonamin (2,5 gr) in einem Kölbchen auf dem Wasserbade ca. 10 Stunden lang erwärmt. Mit der Zeit nahm die Masse eine rote Färbung an und wurde zähflüssig. Wird nun das Reaktionsprodukt in möglichst wenig absolutem Alkohol gelöst, so scheiden sich nach Verlauf von ca. zwei Tagen Krystalle aus, die sich nach und nach vermehren. Die Ausbeute ist jedoch nicht sehr gut, 2 gr = 33% der Theorie. Um nun die Ausbeute zu verbessern, wurde mit der Temperatur höher gegangen, so wurde das Reaktionsprodukt bei 110°, ein anderes Mal bei 120° erhitzt. Bei diesen Temperaturen trat indessen Verharzung ein. Ferner wurde zur Verbesserung der Ausbeute das Erhitzen im Vakuum vorgenommen, oder es wurde in eine Lösung

1) Bulletin de la société chim. de Paris 1892 (3), 779.

von Benzylidencyanessigester in Acetylaceton, welche auf dem Wasserbade erwärmt wurde, ein Strom trocknen Ammoniak eingeleitet. Durch alle diese Versuche konnte jedoch die Ausbeute nicht erhöht werden.

Aus Alkohol oder Eisessig umkrystallisiert stellt der Körper rein weisse Krystalle dar, die bei 215° schmelzen.

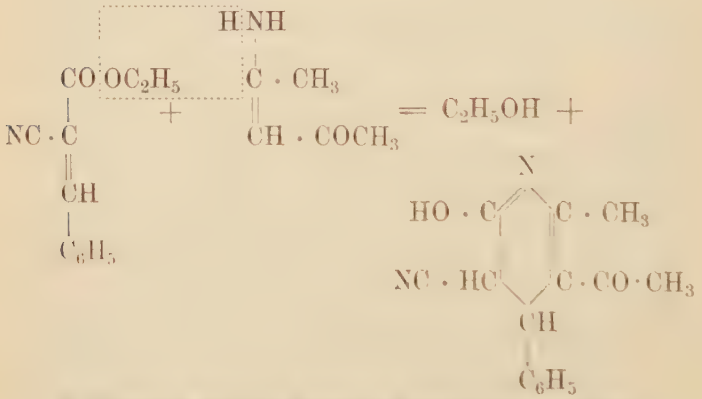
Die Analyse lieferte folgende Zahlen:

I. 0,1548 gr Substanz ergab 15,4 ccm N; t = 20° B = 752 mm.

II. 0,0781 gr Substanz ergab 0,2039 gr CO_2 und 0,0404 gr H_2O.

Berechnet für einen Körper	Gefunden	
$C_{15}H_{14}N_2O_2$	I.	II.
C = 70,86 %	—	C = 71,19 %
H = 5,51 „	—	H = 5,79 „
N = 11,02 „	N = 11,31 %	—

Die Kondensation ist also nach folgender Gleichung vor sich gegangen



γ-Phenyl-α-methyl-β-acetyl-β'cyan-α'-oxypyridin.

Auch hier muss man wohl annehmen, dass das Wasserstoffatom von der NH-Gruppe an die C · CN-Gruppe getreten ist, dass also dem Körper obenstehende Formel zukommt.

Kondensation von Anisilidencyanessigester mit Benzoylacetonamin.

Darstellung des Anisylidencyanessigester.

$C_6H_4(OCH_3)—CH = C \cdot CN \cdot COOC_2H_5$.

Anisylidencyanessigester wurde nach Vorschrift von Herberger[1]) dargestellt. Gleiche Moleküle Anisaldehyd und Cyanessigester wurden in einem Kölbchen mit einigen Tropfen Piperidin versetzt. Die Masse erwärmte sich und erstarrte nach dem Erkalten zu einer festen rotgelben Masse. Aus Alkohol umkrystallisiert zeigte das Reaktionsprodukt gelbliche Krystallnadeln, die bei 85° schmolzen. Die Ausbeute betrug 97% der Theorie.

Zur Kondensation mit Benzoylacetonamin wurden gleiche Moleküle Anisylidencyanessigester mit Benzoylacetonamin in einem Kölbchen auf dem Oelbade bei 135—140° acht Stnnden lang erwärmt. Die Reaktion ging unter ruhigem Sieden vor sich. Das nach dem Erkalten zähflüssige Reaktionsprodukt erstarrte nach dem Anreiben mit wenig absolutem Alkohol zu einem Krystallbrei. Aus Alkohol umkrystallisiert schmolz der Körper bei 182—183°. Die alkoholische Lösung zeigte in der Durchsicht rote, im reflektierten Lichte grüne Fluorescenz. Die Ausbeute ist fast quantitativ.

Die Löslichkeit des Körpers zeigt sich aus folgender Tabelle

	in heissem	in kaltem
sehr leicht löslich	Eisessig	
leicht löslich	Benzol, Toluol, Aceton, Chloroform	Eisessig
löslich	Alkohol	Benzol, Toluol, Chloroform, Aceton
schwer löslich		Alkohol
unlöslich	Aether, Ligroin, Wasser	Aether, Ligroin, Wasser.

1) Dissertation, Heidelberg 1904.

Die Analyse lieferte folgende Zahlen.

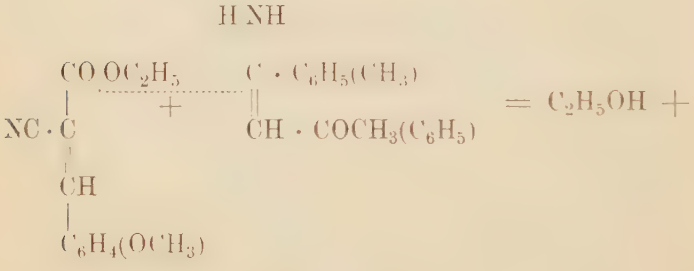
I. 0,1410 gr Substanz gab 0,3770 gr CO_2 und 0,0694 gr H_2O.

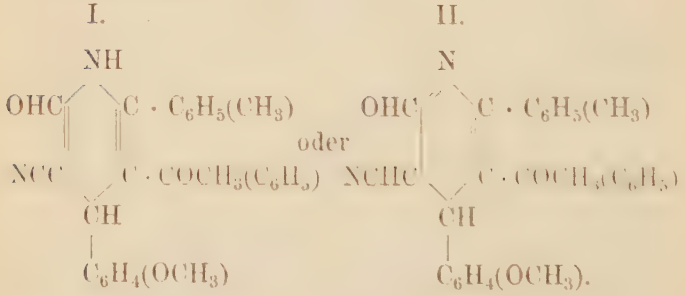
II. 0,1254 gr Substanz gab 0,3364 gr CO_2 und 0,0607 gr H_2O.

III. 0,1240 gr Substanz gab 8,8 ccm N; $t = 20°$ $B = 746$ mm.

Berechnet für einen Körper	Gefunden	
$C_{21}H_{18}O_3N_2$	I.	II.
C = 72,85 %	C = 72,91 %	C = 73,14 %
H = 5,23 „	H = 5,51 „	H = 5,42 „
N = 8,09 „	III.	
	N = 8,07 %.	

Die Reaktion war also im Sinne folgender Gleichung vor sich gegangen

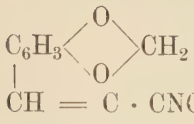




Auch hier muss wohl Formel II angenommen werden, da die Versuche, welche mit salpetriger Säure und Salpetersäure angestellt wurden, um den Körper zu dehydrieren, zu keinem Resultate führten.

Kondensation von Piperonylidencyanessigester mit Benzoylacetonamin.

Darstellung des Piperonylidencyanessigester.



Piperonylidencyanessigester wurde auf folgende Weise dargestellt[1]). Gleiche Moleküle Piperonal und Cyanessigester werden in einem Kölbchen mit einigen Tropfen Piperidin versetzt. Die Masse erwärmt sich beim Zusatz des Piperidins und erstarrt nach dem Erkalten krystallinisch. Aus Essigäther umkrystallisiert schmolz der Körper bei 110°.

Zur Kondensation mit Benzoylacetonamin wurden gleiche Moleküle Piperonylidencyanessigester (5,0 gr) und Benzoylacetonamin (3,5 gr anstatt 3,3 gr) im Oelbade bei 150° acht Stunden lang erhitzt. Das Benzoylacetonamin wurde, um bessere Ausbeute zu erzielen, etwas im Ueberschuss genommen. Das nach dem Erkalten feste rötliche Reaktionsprodukt betrug 3,0 gr = 40% der Theorie. Um nun die Ausbeute zu verbessern, wurde die Kondensation im Vakuum vorgenommen. Die beiden Körper wurden hierzu in einem Fraktionierkolben, dessen Kondensationsrohr mit einem Kühler versehen und auf Rückfluss gestellt war, acht Stunden lang bei 140° und 18 mm Druck erhitzt. Es konnte so eine Ausbeute von 71% erzielt werden. Der Körper wurde aus Eisessig umkrystallisiert. Er schmilzt bei 197—198°, ist gelblich gefärbt und seine alkoholische Lösung fluoresciert ebenso wie der vorbeschriebene Körper.

---

1) Herberger, Dissertation Heidelberg 1904.

Die Löslichkeit ist folgende:

	in heissem	in kaltem
sehr leicht löslich	Cloroform, Aceton	
leicht löslich		Chloroform, Aceton
löslich	Essigäther, Essigsäure	
schwer löslich	Alkohol, Benzol	
unlöslich	Wasser, Aether	Benzol, Aether.

Die Analyse lieferte folgende Zahlen:

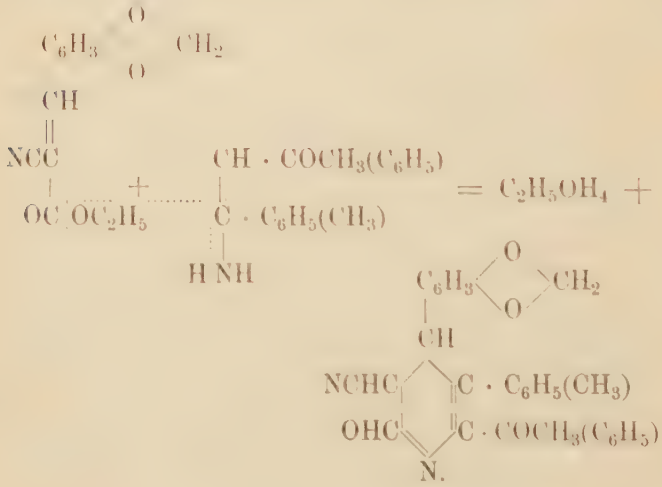
I. 0,1110 gr Substanz gab 0,2851 gr CO_2 und 0,0463 gr H_2O.

II. 0,1321 gr Substanz gab 0,3384 gr CO_2 und 0,0531 gr H_2O.

III. 0,1029 gr Substanz gab 7,1 ccm N; B = 758 mm t = 22°.

Berechnet für einen Körper	Gefunden	
$C_{21}H_{16}N_2O_4$	I.	II.
C = 70,00%	C = 70,04%	C = 69,85%
H = 4,44 „	H = 4,67 „	H = 4,49 „
N = 7,77 „	III.	
	N = 7,80%.	

Die Reaktion ist daher im Sinne folgender Gleichung vor sich gegangen:



Ausser der beschriebenen Verbindung bildet sich in geringer Menge noch ein in gelben Nadeln krystallisierender Körper von 280° Schmelzpunkt. Er ist in Essigsäure schwerer löslich und wird aus dem Rohprodukt durch fraktionierte Krystallisation gewonnen. Da er sich nur in geringen Mengen bildet, so konnte seine Zusammensetzung noch nicht bestimmt werden.

Einwirkung von Cyanacetamid auf Benzylidencyanessigester.

Cyanacetamid.

$NC \cdot CH_2CONH_2$.

Cyanacetamid wurde nach Vorschrift von van t'Hoff[1]) dargestellt. Zu Cyanessigester wird soviel konzentriertes Ammoniak hinzugegeben, bis derselbe in Lösung gegangen ist, was sehr leicht geschieht. Beim Eindampfen der Lösung scheidet sich dann das Cyanacetamid aus, welches nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 105° schmilzt.

Zur Kondensation mit Benzylidencyanessigester wurden gleiche Moleküle Cyanacetamid (1,2 anstatt 1,0 gr) und Benzylidencyanessigester (3,0 gr) zunächst nach Zusatz einiger Tropfen Piperidin auf dem Wasserbade in einem kleinen Kölbchen ca. acht Stunden lang erhitzt. Von Zeit zu Zeit wurde nachgesehen, ob beim Erkalten sich Krystalle ausschieden. Es bildete sich jedoch nur eine harzige Masse, die auch nach dem Verreiben mit absolutem Alkohol nicht fest werden wollte. Das Reaktionsprodukt wurde auch noch im Oelbade bei 110—120° ca. zwei Stunden lang erwärmt, doch hatte dies ebenso wenig Erfolg. Die Reaktion gelang nur bei Anwesenheit eines Lösungsmittels.

Hierzu wurden die angegeben Mengen der Körper in einem kleinen Kölbchen mit ca. 10 ccm Alkohol versetzt.

1) Jahresberichte über die Fortschritte der Chemie 1874, 561.

Nach Hinzufügen von ca. 5 Tropfen Piperidin gingen die Körper allmählich in Lösung. Durch Erwärmen kann man die Auflösung noch beschleunigen. Lässt man nun die Lösung ca. zwei Tage unter Eiskühlung stehen, so scheiden sich nach und nach stark lichtbrechende nadelförmige Krystalle aus, die sich beim Reiben der Gefässwand noch vermehren. Saugt man dieselben ab, und erhitzt das Filtrat noch zwei bis drei Stunden auf dem Wasserbade, so scheiden sich noch Krystalle aus. Es wurde auf diese Weise eine Ausbeute von 2 gr = 57% der theoretischen Ausbeute erzielt. Der so entstandene Körper konnte aus Alkohol oder Wasser umkrystallisiert werden und zeigte den Schmelzpunkt 310°.

Die Löslichkeit des Körpers bringt folgende Tabelle zum Ausdruck:

	in heissem	in kaltem
leicht löslich	Essigsäure	
löslich	Alkohol, Wasser	Essigsäure
schwer löslich		Alkohol, Wasser.
unlöslich	Chloroform, Aether, Benzol, Ligroin	

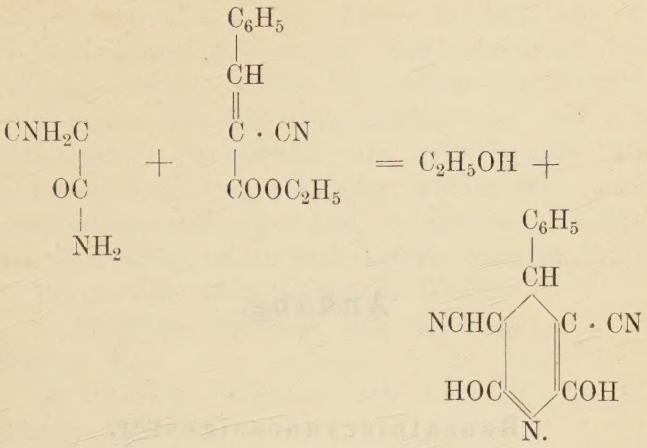
Die Analyse gab folgende Resultate:

I. 0,0704 gr Substanz gab 11,2 ccm N; B = 762 mm t = 28°.

II. 0,2154 gr Substanz gab 0,5195 gr CO_2 und 0,0770 gr H_2O.

Berechnet für einen Körper $C_{13}H_7O_2N_3$	Gefunden I.	II.
C = 65,27%	—	C = 65,79%
H = 3,76 „	N = 17,52%	H = 4,00 „
N = 17,57 „		

Die Kondensation ist wohl im Sinne folgender Gleichung vor sich gegangen:



Auch dieser Körper wurde zu dehydrieren versucht. Da dieses weder mit salpetriger Säure noch mit Salpetersäure in verschiedensten Konzentrationen gelang, so wird ihm wohl obige Formel zugeschrieben werden müssen. An Stelle von Piperidin kann man auch Diäthylamin als Kondensationsmittel anwenden. Die Ausbeute ist dieselbe, jedoch schied sich zuerst in ganz geringen Mengen ein Körper aus vom Schmelzpunkt 210°, der jedoch seiner geringen Menge wegen nicht untersucht werden konnte. Wurde von diesem abfiltriert, so schied sich nachher wieder der Körper von 310° aus.

Anhang.

Benzalbiscyanessigester.

$$\begin{array}{l} COOC_2H_5CH \cdot CN \\ | \\ C_6H_5 \cdot CH \\ | \\ COOC_2H_5CH \cdot CN. \end{array}$$

Herberger[1]) hat versucht, zwei Moleküle Cyanessigester mit einem Molekül Benzaldehyd bei Gegenwart eines Kondensationsmittels zu kondensieren. Er erhielt jedoch stets den Benzylidencyanessigester $C_6H_5CH = C \cdot CNCOOC_2H_5$; es war also immer nur ein Molekül Cyanessigester mit einem Molekül Benzaldehyd in Reaktion getreten. Lässt man jedoch ein Molekül Cyanessigester auf ein Molekül des fertigen Benzylidencyanessigester einwirken, so gelingt es die beiden Körper in Reaktion zu bringen.

Der Versuch wurde folgendermassen ausgeführt: Gleiche Moleküle Benzylidencyanessigester (5,0 gr) und Cyanessigester (2,8gr) wurden in einem kleinen Kölbchen gemischt und mit drei Tropfen Piperidin versetzt. Die Mischung erwärmte sich und der Benzylidencyanessigester ging in Lösung. Lässt man die Mischung an einem kühlen Ort stehen, so scheiden sich nach und

1) Dissertation, Heidelberg 1904.

nach im Verlauf von zwei Tagen Krystalle aus, die sich bei längerem Stehenlassen noch vermehren. Nach achttägigem Stehen betrug die Ausbeute 4 gr = 55 % der Theorie. Die Krystalle zeigten nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol den Schmelzpunkt 210°. Um bessere Ausbeute zu erzielen, wurden auch andere Kondensationsmittel angewandt, so Diäthylamin, Aethylamin, doch hatten diese auch keinen besseren Erfolg.

Die Analyse lieferte folgende Werte:

I. 0,1704 gr Substanz gab 0,4072 gr CO_2 und 0,0883 gr H_2O.

II. 0,1579 gr Substanz gab 0,3778 gr CO_2 und 0,0812 gr H_2O.

III. 0,1330 gr Substanz gab 9,9 ccm N; t = 22° B = 759 mm.

IV. 0,1055 gr Substanz gab 8,4 ccm N; t = 26° B = 759 mm.

Berechnet für einen Körper	Gefunden	
$C_{17}H_{18}O_4N_2$	I.	II.
C = 64,97 %	C = 65,18 %	C = 65,24 %
H = 5,70 „	H = 5,76 „	H = 5,71 „
N = 8,91 „	III.	IV.
	N = 8,45 %	N = 8,87 %.

Die Reaktion ist also im Sinne folgender Gleichung vor sich gegangen:

$$\begin{array}{ccc} COOC_2H_5 \cdot C \cdot CN & & COOC_2H_5CH \cdot CN \\ \| & & | \\ CH \cdot C_6H_5 & = & CH \cdot C_6H_5 \\ + & & | \\ COOC_2H_5CH_2 \cdot CN & & COOC_2H_5CH \cdot CN. \end{array}$$

Es wurden auch Versuche mit anderen Aldehyden, z. B. Anisaldehyd, Zimmtaldehyd, Piperonal, angestellt, doch konnten bis jetzt keine dem Benzalbiscyanessigester entsprechende Verbindungen dargestellt werden.

Lebenslauf.

Am 1. April 1874 wurde ich, Fritz Goldstein, mosaischer Konfession und preussischer Staatsangehöriger, als Sohn des verstorbenen Kaufmanns A. Goldstein und seiner Gemahlin, geb. Cassirer, zu Kattowitz, Ober-Schlesien, geboren. Ich besuchte das Gymnasium meiner Vaterstadt bis zur Obersekunda, worauf ich mich dem Apothekerfach zuwandte. Im September 1895 legte ich in Breslau die erste pharmaceutische Prüfung ab, studierte nach absolvierter, dreijähriger Konditionszeit drei Semester in Berlin und bestand daselbst im Sommersemester 1900 das pharmaceutische Staatsexamen. Alsdann bezog ich die Heidelberger Universität, woselbst ich sieben Semester verblieb und in der Zeit vom Sommer 1902 bis Sommer 1903 meine Doktorarbeit vollendete.

In Berlin besuchte ich die Vorlesungen und Uebungen der Herren Professoren: Geheimerat Engler, Geheimerat E. Fischer, Dr. Garke, Dr. Thoms, Dr. Rosenheim, Dr. Schumann und Geheimerat Warburg; in Heidelberg diejenigen der Herren: Dr. Aschaffenburg, Dr. Bredig, Geheimerat Curtius, Dr. Dittrich, Dr. Knoevenagel, Geh. Hofrat Pfitzer, Geheimerat Quincke, Geh. Hofrat Thode, Dr. Vossler und Dr. Weber.

Allen diesen Herren spreche ich hiermit meinen aufrichtigen Dank aus.